

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—92722

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 C 91/16  
C 07 C 89/04

識別記号

⑫日本分類  
16 C 421

庁内整理番号  
7248—43

⑬公開 昭和53年(1978)8月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製方法

⑯特 願 昭52—6333

⑰出 願 昭52(1977)1月25日

⑱発 明 者 玉置晃弘

大牟田市平原町300番地  
⑲発 明 者 山本耕介  
大牟田市鳥塚町116番地  
⑳出 願 人 三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2  
番5号

明 細 書

1. 発明の名称

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの硫酸塩を水溶液より再結晶させ、次で中和することを特徴とする4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製法に関する。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンは有機物質の酸化防止剤として用いられるほか、農薬、医薬、ポリマー、その他有機合成の中間体として有用な物質である。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンはパラアミノフェノールの2分子より脱アンモニア縮合反応により製造することができる化合物であり、この方法で製造された粗製品には、原料のパラアミ

ノフェノールの他に構造不明の高分子物が不純物として含まれる。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製法として、従来水またはその他の溶剤を用いて、この化合物自体を再結晶させる方法が行われて来たが、水を用いる場合には極めて多量の水を必要とする不便があり、また、有機溶剤を用いる場合には、4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンが、溶液状態で極めて酸化されやすいため、嚴重に酸害を排除しなければならないという欠点がある。

本発明者らは、4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの硫酸塩が結晶化しやすく、かつ空気に対して比較的安定であることに着目し、検討を重ねた結果、該硫酸塩を水より再結晶させ、次で中和する方法が簡便かつすぐれた精製方法であることを見出し、本発明に到達した。

本発明の方法によつて精製される4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの粗製品としては、例えばパラアミノフェノールの脱アンモニア縮合反応を経て得られる、未反応原料およびターナル状物等

の不純物を多量含む混合物を用いてもよいが、また、一旦大部分の不純物を除去した後で得られる比較的純度が少ない製品を用いてもよい。

本発明の方法を実施するには4-グージヒドロキシジフェニルアミンの粗製品を1.0ないし5.0当量の硫酸を含む水溶液3部ないし10部に加え、加熱溶解し、必要があれば活性炭を用いて脱色し、冷却して結晶を析出させ、濾過して少量の水で洗ったのち、水にけんだくさせ、中和してpH6ないし8とし、濾過して水洗し、乾燥すればよい。これらの操作は、酸化による不純物の生成を避けるため、不活性気体の雰囲気で行うのが望ましい。

4-グージヒドロキシジフェニルアミンはあらかじめ硫酸塩として用いることも勿論可能である。

中和には通常用いられるアルカリを使用することができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム等が用いられる。

粗製品からの回収率は通常充分高いが、硫酸塩

解させ、約1gの活性炭で脱色したのち冷却して析出した結晶を濾過し、約5mlの水で手早く洗い、たゞちに50mlの水に懸濁させ、水酸化ナトリウム水溶液で中和して析出した白色の固体を濾過し、水洗し、乾燥した。精製品の収量は280gで、粗製品からの回収率は82%であつた。

このようにして精製された4-グージヒドロキシジフェニルアミンは無色の微粉末状固体で、ガスクロマトグラフィーによる分析ではパラアミノフェノールその他の不純物は検出されなかつた。融点は168~9℃で文献値と一致した。元素分析値(炭素71.67%、水素5.45%、窒素6.90%)は計算値(炭素71.63%、水素5.51%、窒素6.96%)とよく一致した。

#### 実施例2

実施1に従つて反応および精製を行つたが、塩酸および硫酸の中和には水酸化ナトリウム水溶液のかわりにアンモニア水を用いたところ、実施例1と本質的に同様の結果が得られた。即ち、粗製品の収量329g、精製品の収量280g、粗製品

の母液を濃縮することにより、回収率を更に向上させることが可能である。

本発明の方法によつて得られる精製品は無色で、パラアミノフェノールを事実上含まないことがガスクロマトグラフィーによりたしかめられている。

次に実施例により、本発明の方法を詳しく説明する。

#### 実施例1

パラアミノフェノール60gおよびスルファニル酸0.2gを混合し、窒素雰囲気中、210℃で1時間攪拌したのち、反応混合物を30mlの5%塩酸中に排出し、活性炭で脱色し、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出した沈殿を濾過し、水洗し、乾燥して4-グージヒドロキシジフェニルアミンの粗製品342gを得た。融点は158~164℃(文献値169°、174°)であつた。この粗製品は淡い青紫色を呈し、ガスクロマトグラフィーにより、約0.3%のパラアミノフェノールを含むことが判つた。

この粗製品を35%硫酸25mlに加えて加熱溶

よりの精製品の回収率85%であつた。

#### 実施例3

パラアミノフェノール60gおよびスルファニル酸0.2gを混合し、窒素雰囲気中、210℃で1時間攪拌した。この反応混合物を5%硫酸30ml中に加え、80~90℃で活性炭を用いて溶液が透明な暗褐色を呈するまで脱色し、放冷した。析出した結晶を濾過し、約5mlの水で手早く洗ったのち、50mlの水に懸濁させて炭酸ナトリウム水溶液で中和した。析出した結晶を濾過し、水洗し、乾燥した結果、無色の粉末259gが得られた。このものの融点は167~9℃であり、ガスクロマトグラフィーでは、パラアミノフェノール等の不純物は検出されなかつた。

特許出願人 三井東圧化学株式会社